



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Off nl ungsschrift**
⑩ **DE 100 42 149 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
H 01 M 10/40
H 01 G 9/038

②① Aktenzeichen: 100 42 149.0
②② Anmeldetag: 26. 8. 2000
②③ Offenlegungstag: 17. 5. 2001

DE 100 42 149 A 1

⑥⑥ Innere Priorität:
199 44 603. 2 17. 09. 1999

⑦① Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

⑦② Erfinder:
Schmidt, Michael, Dr., 69190 Walldorf, DE; Kühner,
Andreas, Dr., 64289 Darmstadt, DE; Niemann,
Marlies, 64331 Weiterstadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Der Inhalt dieser Schrift weicht von den am Anmeldetag eingereichten Unterlagen ab

⑤④ Nichtwässriger Elektrolyt sowie diesen enthaltende elektrochemische Zelle

⑤⑦ Die Erfindung betrifft einen nichtwässrigen Elektrolyten für eine elektrochemische Zelle, umfassend mindestens ein fluorhaltiges Leitsalz, wahlweise mindestens ein organisches Lösungsmittel für das Leitsalz und mindestens ein organisches Isocyanat in einer zur Herabsetzung des Wassergehaltes des Elektrolyten wirksamen Menge, sowie eine elektrochemische Zelle, umfassend eine Anode, eine Kathode und einen dazwischen angeordneten Elektrolyten der oben genannten Art, insbesondere als Aufbaueinheit einer Lithiumionen-Batterie oder eines Superkondensators.

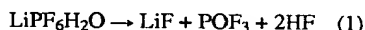
Der erfindungsgemäße Elektrolyt und die erfindungsgemäße elektrochemische Zelle besitzen ausgezeichnete chemische und elektrochemische Stabilität.

DE 100 42 149 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen ein fluorhaltiges Leitsalz enthaltenden, nichtwässrigen Elektrolyten sowie eine diesen Elektrolyten enthaltende, elektrochemische Zelle, insbesondere als Aufbaueinheit einer Lithiumionen-Batterie oder eines Superkondensators.

Üblicherweise werden in Lithiumionen-Batterien bzw. Lithium-Sekundärbatterien fluorhaltige Li-Salze als Leitsalze des Elektrolyten eingesetzt. Aufgrund der Empfindlichkeit gegenüber protischen Verunreinigungen, insbesondere Wasser, dieser Li-Salze, wie beispielsweise Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6), besitzen auf diesen Leitsalzen basierende Elektrolyte normalerweise immer einen messbaren Gehalt an Fluorwasserstoffsäure, beispielsweise aufgrund einer Umsetzung gemäß folgender Gleichung (1):



Hinzu kommt oftmals ein herstellungsbedingter HF-Gehalt von mindestens 50 ppm HF. Ferner kann durch thermische Belastung des Systems HF gebildet werden.

Diese protischen Verunreinigungen, insbesondere HF und Wasser, des Elektrolyten bewirken einen Leistungsabfall des einen solchen Elektrolyten enthaltenden Batteriesystems.

Aus der JP 10 294 129 A ist es bekannt, einem nichtwässrigen Elektrolyten, welcher durch Wasserverunreinigungen zur Halogensäurebildung neigt, eine Carbodiimidverbindung zuzusetzen, welche mit vorhandenem Wasser einen inaktiven Komplex bildet.

Die US 5,707,760 A beschreibt die Verwendung eines Calciumcarbonat umfassenden Carbonat-Additivs als HF-Fänger für nichtwässrige Elektrolyte, welche HF-bildende Li-Salze enthalten.

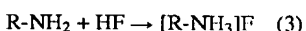
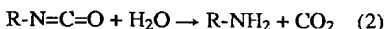
Im Stand der Technik sind somit ausschließlich Additive für HF-bildende Li-Salze bekannt, welche die Konzentration entweder von Wasser oder HF verringern können.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, fluorhaltige Leitsalze enthaltende nichtwässrige Elektrolyte vorzuschlagen, welche gegenüber protischen Verunreinigungen stabil sind. Ferner soll eine elektrochemische Zelle vorgesehen werden, die einen solchen Elektrolyten enthält, und bei der protischen Verunreinigungen keinen Leistungsabfall bewirken.

Diese Aufgabe wird durch einen nichtwässrigen Elektrolyten gemäß Anspruch 1 sowie eine elektrochemische Zelle gemäß Anspruch 11 gelöst. Vorteilhafte bzw. bevorzugte Ausführungsformen des Anmeldungsgegenstandes sind in den Unteransprüchen angegeben.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein nichtwässriger Elektrolyt für eine elektrochemische Zelle, umfassend mindestens ein fluorhaltiges Leitsalz, wahlweise mindestens ein organisches Isocyanat in einer zur Herabsetzung des Wassergehaltes des Elektrolyten wirksamen Menge.

Es hat sich gemäß der Erfindung gezeigt, dass die in den erfindungsgemäßen Elektrolyten enthaltenen organischen Isocyanate als Wasserfänger in diesen Elektrolyten wirken und somit zu einer Herabsetzung des Wassergehaltes auf eine nichtkritische Konzentration führen. Bei der erwünschten Hydrolyse der Isocyanate gemäß der folgenden Gleichung (2) entstehen zugleich primäre Amine, die in einer Folgereaktion gemäß Gleichung (3) mit HF reagieren und elektrochemisch inaktive Fluoridkomplexe bilden.



Überraschenderweise hat sich somit gemäß der Erfindung gezeigt, dass durch protische Verunreinigungen zur HF-Bildung neigende fluorhaltige Leitsalze aufgrund des Zusatzes organischer Isocyanate sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhter Temperatur hydrolysestabil sind, wobei die organischen Isocyanate nicht nur die Konzentration von Wasser, sondern auch von HF verringern können.

Als organische Isocyanate eignen sich erfindungsgemäß gegebenenfalls substituierte aliphatische oder gegebenenfalls substituierte aromatische Mono- oder Polyisocyanate. Vorzugsweise ist das organische Isocyanat aus der Phenylisocyanat, Phenyl-2,4-diisocyanat, 2-Biphenylisocyanat und Alkylmonoisocyanate mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen, wie Propyl- und Butylisocyanat, umfassenden Gruppe gewählt.

Das organische Isocyanat ist in den erfindungsgemäßen Elektrolyten in einer zur Herabsetzung des Wassergehaltes auf nichtkritische Konzentrationen wirksamen Menge enthalten. Vorzugsweise liegt das organische Isocyanat hierbei in einer Menge von 0,01 bis 50 Gew.-% weiter vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-% vor, bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrolyten.

Bei dem erfindungsgemäßen eingesetzten fluorhaltigen Leitsalz handelt es sich um ein Salz, das in Gegenwart protischer Verunreinigungen, wie Wasser oder bei erhöhter Temperatur zur HF-Bildung neigt. Vorzugsweise ist das Leitsalz aus der LiBF_4 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiCF_3SO_3 , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$, $\text{LiPF}_6\text{-xR}_x$, worin R eine teil- oder perfluorierte Alkylgruppe, beispielsweise mit 1–6 Kohlenstoffatomen oder Arylgruppe, beispielsweise mit 6–10 Kohlenstoffatomen ist, und $0 \leq x < 6$ und Tetraalkylammoniumsalze, vorzugsweise $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PF}_6$ und $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{BF}_4$ umfassenden Gruppe gewählt. Bei diesen Leitsalzen handelt es sich um im Stand der Technik bekannte Verbindungen. Organische Lithiumfluorophosphate der vorangehenden Formel $\text{LiPF}_6\text{-xR}_x$ sind beispielsweise aus der DE 196 41 138 A1 bekannt. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von LiPF_6 .

Die Menge des Leitsalzes beträgt 1–70 Gew.-%, vorzugsweise 5–20 Gew.-%, weiter vorzugsweise 10–15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrolyten.

Das Organische Lösungsmittel ist geeigneterweise aus der Gruppe der aprotischen polaren Lösungsmittel gewählt. Weiter vorzugsweise ist das organische Lösungsmittel aus der Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Propylencarbonat,

Ethylencarbonat, Methylethylcarbonat, Methylpropylcarbonat, γ -Butyrolacton, Methylacetat, Ethylacetat, Methylpropionat, Ethylpropionat, Methylbutyrat, Ethylbutyrat, Dimethylsulfoxid, Dioxolan, Sulfolan, Acetonitril, Acrylnitril und Mischungen hiervon umfassenden Gruppe gewählt. Die Menge des organischen Lösungsmittels beträgt vorzugsweise 1–98, 99 Gew.-%, weiter vorzugsweise 80–95 Gew.-% noch weiter bevorzugt 85–95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrolyten.

Die erfindungsgemäßen Elektrolyte zeichnen sich durch ausgezeichnete chemische und elektrochemische Stabilitäten aus. Erforderlichenfalls können die erfindungsgemäßen Elektrolyte neben den bereits genannten Komponenten übliche Zusatzstoffe aufweisen.

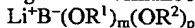
Die Herstellung der erfindungsgemäßen Elektrolyten erfolgt in an sich bekannter Weise durch Zusammenfügen und Vermischen der einzelnen Komponenten in beliebiger Reihenfolge.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine elektrochemische Zelle, umfassend eine Anode, eine Kathode und einen dazwischen angeordneten erfindungsgemäßen Elektrolyten der vorangehend beschriebenen Art. Eine solche elektrochemische Zelle dient insbesondere als Aufbaueinheit einer Lithiumionen-Batterie. Nähere Einzelheiten zu derartigen elektrochemischen Zellen und dem Aufbau und der Funktionsweise von Lithiumionen-Batterien sind dem auf diesem Gebiet tätigen Fachmann bestens bekannt.

Die vorliegende Erfindung ist ebenfalls auf sogenannte Superkondensatoren anwendbar. Bei dieser Art von elektrochemischen Zellen werden als Leitsalze beispielsweise Tetraalkylammoniumsalze, wie etwa $N(C_2H_5)_4PF_6$ oder $N(C_2H_5)_4BF_4$ verwendet. Als Lösungsmittel kommen die vorgenannten aprotischen polaren Lösungsmittel in Frage, vor allem Nitril, wie Acetonitril oder Acrylnitril. Die Elektroden bestehen meistens aus Graphit oder beschichteten Graphiten.

Als weiterer Vorteil hat sich gezeigt, dass durch das gemäß der obigen Gleichung (2) gebildete CO_2 die beispielsweise auf Graphitanoden befindliche Deckschicht und somit die Zyklierbarkeit des Batteriesystems signifikant verbessert wird.

Die erfindungsgemäßen Elektrolyte können auch organische Alkalisalze (DE 199 10 968) als Additiv enthalten. Geeignet sind Alkaliborate der allgemeinen Formel



worin,

m und p 0, 1, 2, 3 oder 4 mit $m + p = 4$ und

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind,

gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind,

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carbon-, Dicarbon- oder Sulfonsäurerestes haben, oder

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben oder

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines heterocyclischen aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Bipyridyl, der unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben oder

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung einer aromatischen Hydroxysäure aus der Gruppe aromatischer Hydroxy-Carbonsäuren oder aromatischer Hydroxy-Sulfonsäuren, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann,

haben und

Hal F, Cl oder Br

und

A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das ein- bis dreifach halogeniert

sein kann, bedeuten. Ebenso geeignet sind Alkalialkoholate (DE 99 10 968) der allgemeinen Formel



worin R

die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carbon-, Dicarbon- oder Sulfonsäurerestes hat, oder

die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, hat oder

die Bedeutung eines heterocyclischen aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Bipyridyl, der unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch A oder Hal substituiert sein kann, hat oder

die Bedeutung einer aromatischen Hydroxysäure aus der Gruppe aromatischer Hydroxy-Carbonsäuren oder aromatischer Hydroxy-Sulfonsäuren, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann,

hat und

Hal F, Cl, oder Br,

und

A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das ein- bis dreifach halogeniert sein kann.

Auch Verbindungen der allgemeinen Formel



wobei

Kt N, P, As, Sb, S, Se

A N, P, P(O), O, S, S(O), SO_2 , As, As(O), Sb, Sb(O)

R^1 , R^2 und R^3

gleich oder verschieden

H, Halogen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkyl C_nH_{2n+1} , substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkenyl mit 1–18 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Doppelbindungen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkynyl mit 1–18 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Cycloalkyl C_mH_{2m-1} , ein- oder mehrfach substituiertes und/oder unsubstituiertes Phenyl, substituiertes und/oder unsubsti-

tuiertes Heteroaryl,

A kann in verschiedenen Stellungen in R^1 , R^2 und/oder R^3 eingeschlossen sein,

Kt kann in cyclischen oder heterocyclischen Ring eingeschlossen sein,

die an Kt gebundenen Gruppen können gleich oder verschieden sein

5 mit

n 1-18

m 3-7

k 0, 1-6

l 1 oder 2 im Fall von $x = 1$ und 1 im Fall $x = 0$

10 x 0,1

y 1-4

bedeuten, können enthalten sein (DE 99 41 566). Das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Alkalisalz der allgemeinen Formel

$D^+N(CF_3)_2$

15 mit D^+ ausgewählt aus der Gruppe der Alkalimetalle in einem polaren organischen Lösungsmittel mit einem Salz der allgemeinen Formel

$[(R^1(CR^2R^3)_k)_lA_x]^{+}E$

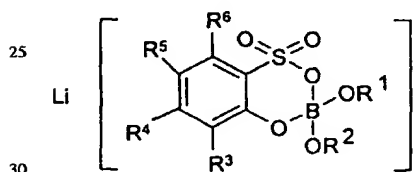
wobei

Kt, A, R^1 , R^2 , R^3 , k, l, x und y die oben angegebene Bedeutung haben und

20 E , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , ClO_4^- , AsF_6^- , SbF_6^- oder PF_6^-

bedeutet, umgesetzt wird.

Auch Lithiumkomplexsalze der Formel



wobei

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind,

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C_1 bis C_6), Alkoxygruppen (C_1 bis C_6) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,

35 oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen heterozyklischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C_1 bis C_6), Alkoxygruppen (C_1 bis C_6) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,

40 oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Hydroxylbenzocarboxyl, Hydroxynaphthalinsulfonyl, Hydroxynaphthalinsulfonyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C_1 bis C_6), Alkoxygruppen (C_1 bis C_6) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,

R^3 - R^6 können jeweils einzeln oder paarweise, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden, folgende Bedeutung haben:

45 1. Alkyl (C_1 bis C_6), Alkyloxy (C_1 bis C_6) oder Halogen (F, Cl, Br)
2. ein aromatischer Ring aus den Gruppen

Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C_1 bis C_6), Alkoxygruppen (C_1 bis C_6) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann,

50 Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C_1 bis C_6), Alkoxygruppen (C_1 bis C_6) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann,

die über folgendes Verfahren (DE 199 32 317) dargestellt werden

a) 3-, 4-, 5-, 6-substituiertes Phenol in einem geeigneten Lösungsmittel mit Chlorsulfonsäure versetzt wird,
b) das Zwischenprodukt aus a) mit Chlortrimethylsilan umgesetzt, filtriert und fraktioniert destilliert wird,
55 c) das Zwischenprodukt aus b) mit Lithiumtetramethanolat-borat(1-), in einem geeigneten Lösungsmittel umgesetzt und daraus das Endprodukt isoliert wird, können im Elektrolyten enthalten sein.

Aber auch Verbindungen der allgemeinen Formel (DE 199 53 638)

$X-(CZY)_m-SO_2N(CR^1R^2R^3)_2$

60 mit

X H, F, Cl, C_nF_{2n+1} , C_nF_{2n-1} , $(SO_2)_kN(CR^1R^2R^3)_2$

Y H, F, Cl

Z H, F, Cl

R^1 , R^2 , R^3 H und/oder Alkyl, Fluoralkyl, Cycloalkyl

65 m 0-9 und falls X = H, $m \neq 0$

n 1-9

k 0, falls $m = 0$ und $k = 1$, falls $m = 1-9$,

hergestellt durch die Umsetzung von teil- oder perfluorierten Alkylsulfonylfluoriden mit Dimethylamin in organischen

DE 100 42 149 A 1

Lösungsmitteln sowie Komplexsalzen der allgemeinen Formel (DE 199 51 804)

$M^{x+}[EZ]_x y^{-}$

worin bedeuten:

x, y 1, 2, 3, 4, 5, 6

M^{x+} ein Metallion

E eine Lewis-Säure, ausgewählt aus der Gruppe

$BR^1R^2R^3$, $AlR^1R^2R^3$, $PR^1R^2R^3R^4R^5$, $AsR^1R^2R^3R^4R^5$, $VR^1R^2R^3R^4R^5$,

R^1 bis R^5 gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

eines Halogens (F, Cl, Br),

eines Alkyl- oder Alkoxyrestes (C_1 bis C_8) der teilweise oder vollständig durch F, Cl, Br substituiert sein kann,

eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C_1 bis C_8) oder F, Cl, Br substituiert sein kann

eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen heterocyclischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C_1 bis C_8) oder F, Cl, Br substituiert sein kann, haben können und

ZOR^6 , NR^6R^7 , $CR^6R^7R^8$, OSO_2R^6 , $N(SO_2R^6)(SO_2R^7)$,

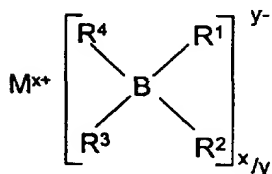
$C(SO_2R^6)(SO_2R^7)(SO_2R^8)$,

$OCOR^6$, wobei

R^6 bis R^8 gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

eines Wasserstoffs oder die Bedeutung wie R^1 bis R^5 haben, hergestellt durch Umsetzung von einem entsprechenden Bor- oder Phosphor-Lewis-Säure-Solvenz-Addukt mit einem Lithium- oder Tetraalkylammonium-Imid, -Methanid oder -Triflat, können verwendet werden, können im Elektrolyten enthalten sein.

Auch Boratsalze (DE 199 59 722) der allgemeinen Formel



worin bedeuten:

M ein Metallion oder Tetraalkylammoniumion

x, y 1, 2, 3, 4, 5 oder 6

R^1 bis R^4 gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbundener Alkoxy- oder Carboxyreste (C_1 - C_8) können enthalten sein. Hergestellt werden diese Boratsalze durch Umsetzung von Lithiumtetraalkoholborat oder einem 1 : 1 Gemisch aus Lithiumalkoholat mit einem Borsäureester in einem aprotischen Lösungsmittel mit einer geeigneten Hydroxyl- oder Carboxylverbindung im Verhältnis 2 : 1 oder 4 : 1.

Die erfindungsgemäßen Elektrolyte können auch Lithiumfluoralkylphosphate der folgenden Formel enthalten,

$Li^+[PF_x(C_yF_{2y+1-z}H_z)_{6-x}]^{-}$

worin

$1 \leq x \leq 5$

$3 \leq y \leq 8$

$0 \leq z \leq 2y + 1$

bedeuten und die Liganden ($C_yF_{2y+1-z}H_z$) gleich oder verschieden sein können, wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel,

$Li^+[PF_a(CH_bF_c(CF_3)_d)_e]^{-}$

in der a eine ganze Zahl von 2 bis 5, b = 0 oder 1, c = 0 oder 1, d = 2 und

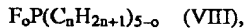
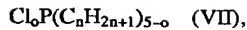
e eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, mit den Bedingungen, daß b und c nicht gleichzeitig jeweils = 0 bedeuten und die Summe aus a + e gleich 6 ist und die Liganden ($CH_bF_c(CF_3)_d$) gleich oder verschieden sein können, ausgenommen sind (DE 100 08 955). Das Verfahren zur Herstellung von Lithiumfluoralkylphosphaten ist dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel

$H_mP(C_nH_{2n+1})_{3-m}$ (III),

$OP(C_nH_{2n+1})_3$ (IV),

$Cl_mP(C_nH_{2n+1})_{3-m}$ (V),

$F_mP(C_nH_{2n+1})_{3-m}$ (VI),

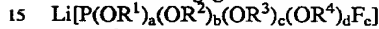


in denen jeweils

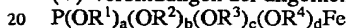
$0 < m < 2$, $3 < n < 8$ und $0 < o < 4$ bedeutet

- 10 durch Elektrolyse in Fluorwasserstoff fluoriert wird, das so erhaltene Gemisch der Fluorierungsprodukte durch Extraktion, Phasentrennung und/oder Destillation aufgetrennt wird, und das so erhaltene fluorierte Alkylphosphoran in einem aprotischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch unter Feuchtigkeitsausschluß mit Lithiumfluorid umgesetzt wird, und das so erhaltene Salz nach den üblichen Methoden gereinigt und isoliert wird.

Die erfindungsgemäßen Elektrolyte können auch die Salze der folgenden Formel enthalten:



worin $0 < a + b + c + d \leq 5$ und $a + b + c + d + e = 6$ gilt, und R^1 bis R^4 unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl- oder Heteroarylreste sind, wobei mindestens zwei von R^1 bis R^4 durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sein können, enthalten (DE 100 16 801). Dargestellt werden die Verbindungen durch Umsetzung von Phosphor (V)-Verbindungen der allgemeinen Formel



worin $0 < a + b + c + d \leq 5$ und $a + b + c + d + e = 5$ gilt, und R^1 bis R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben mit Lithiumfluorid in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels.

- Die erfindungsgemäßen Elektrolyte können für elektrochemische Zellen verwendet werden, die Anodenmaterial, bestehend aus beschichteten Metallkernen, ausgewählt aus der Gruppe Sb, Bi, Cd, In, Pb, Ga und Zinn oder deren Legierungen, enthalten (DE 100 16 024). Das Verfahren zur Herstellung dieses Anodenmaterials ist dadurch gekennzeichnet, daß

- a) eine Suspension oder ein Sol des Metall- oder Legierungskerns in Urotropin hergestellt wird,
 b) die Suspension mit Kohlenwasserstoffen mit C_5 - C_{12} emulgiert werden,
 30 c) die Emulsion auf die Metall- oder Legierungskerne aufgefällt werden und
 d) durch Temperung des Systems die Metallhydroxide bzw. -oxihydroxide in das entsprechende Oxid übergeführt werden. Die erfindungsgemäßen Elektrolyte können auch in elektrochemischen Zellen eingesetzt werden, mit Kathoden aus gängigen Lithium-Interkalations und Insertionsverbindungen aber auch mit Kathodenmaterialien, die aus Lithium-Mischoxid-Partikel bestehen, die mit einem oder mehreren Metalloxiden (DE 199 22 522) beschichtet sind, indem die Partikel in einem organischen Lösungsmittel suspendiert werden, die Suspension mit einer Lösung einer hydrolysierbaren Metallverbindung und einer Hydrolyselösung versetzt und danach die beschichteten Partikel abfiltriert, getrocknet und gegebenenfalls calciniert werden. Sie können auch aus Lithium-Mischoxid-Partikel bestehen, die mit einem oder mehreren Polymeren (DE 199 46 066) beschichtet sind, erhalten durch ein Verfahren, bei dem die Partikel in einem Lösungsmittel suspendiert werden und anschließend die beschichteten Partikel abfiltriert, getrocknet und gegebenenfalls calciniert werden. Ebenso können die erfindungsgemäßen Elektrolyte in Systemen mit Kathoden eingesetzt werden, die aus Lithium-Mischoxid-Partikeln bestehen, die mit Alkalimetallverbindungen und Metalloxiden ein- oder mehrfach beschichtet sind (DE 100 14 884). Das Verfahren zur Herstellung dieser Materialien ist dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel in einem organischen Lösungsmittel suspendiert werden eine Alkalimetallsalzverbindung suspendiert in einem organischen Lösungsmittel zugegeben wird, Metalloxide gelöst in
 45 einem organischen Lösungsmittel zugegeben werden, die Suspension mit einer Hydrolyselösung versetzt wird und anschließend die beschichteten Partikel abfiltriert, getrocknet und calciniert werden.

Die vorliegende Erfindung wird anhand des nachfolgenden Beispiels näher erläutert.

50 Beispiel

Es wurden folgende Elektrolyte hergestellt:

55 Referenzelektrolyt

44,05 Gew.-% Ethylencarbonat (EC)
 44,05 Gew.-% Dimethylcarbonat (DMC)
 11,90 Gew.-% LiPF_6

60 Elektrolyt A

Referenzelektrolyt + 500 ppm Wasser

65 Elektrolyt B

Elektrolyt A + 0,5–10 Gew.-% Phenylisocyanat

DE 100 42 149 A 1

Prüfung der Elektrolyt-Beständigkeit

Je 50 ml der oben genannten Elektrolyten wurden wie folgt behandelt:

- 1) 2 Stunden bei Raumtemperatur rühren;
- 2) weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur rühren;
- 3) danach auf 50°C erhitzen und 1 Stunde bei dieser Temperatur halten.

Nach jedem Schritt wurden Die Wasser- und HF-Gehalte bestimmt, zusätzlich erfolgte eine Messung sofort nach Zugabe des Wassers bzw. Isocyanates. Die Entwicklung des relativen Wasser- und HF-Gehaltes ist in den folgenden Tabellen 1 und 2 zusammengefasst, wobei der Wasser- und HF-Gehalt des Referenzelektrolyten zu Beginn jeweils als 100% angegeben ist.

Tabelle 1

Wassergehalt

	Referenz	Elektrolyt A	Elektrolyt B
Start	100 %	5000 %	5000 %
nach Schritt 1	< 90 %	1500 - 1600 %	< 90 %
nach Schritt 2	< 90 %	400 - 500 %	< 90 %
nach Schritt 3	< 90 %	< 90 %	< 90 %

Der Rückgang des Wassergehaltes im Referenzelektroden und im Elektrolyten A ist hierbei auf eine Zersetzung des Leitsalzes LiPF_6 unter Bildung von HF zurückzuführen.

Tabelle 2

HF-Gehalt

	Referenz	Elektrolyt A	Elektrolyt B
Start	100 %	100 %*	100 %*
nach Schritt 1	150 - 200 %	2000 - 2500 %	100 %
nach Schritt 2	150 - 200 %	2500 - 3000 %	100 %
nach Schritt 3	> 200 %	> 3000 %	100 %

*HF-Gehalt wurde sofort nach der Wasserzugabe bestimmt.

Wie die obige Tabelle zeigt, ist beim erfindungsgemäßen Elektrolyten B kein Anstieg des HF-Gehaltes durch Wasserzugabe zum Elektrolyten erkennbar, was nach der eingangs angegebenen Gleichung (1) zu erwarten wäre.

Patentansprüche

1. Nichtwässriger Elektrolyt für eine elektrochemische Zelle, umfassend mindestens ein fluorhaltiges Leitsalz, wahlweise mindestens ein organisches Lösungsmittel für das Leitsalz und mindestens ein organisches Isocyanat in einer zur Herabsetzung des Wassergehaltes des Elektrolyten wirksamen Menge.
2. Elektrolyt nach Anspruch 1, wobei das organische Isocyanat ein gegebenenfalls substituiertes aliphatisches oder gegebenenfalls substituiertes aromatisches Mono- oder Polyisocyanat ist.
3. Elektrolyt nach Anspruch 1 und/oder 2, wobei das organische Isocyanat aus der Phenylisocyanat, Phenyl-2,4-diisocyanat, 2-Biphenylisocyanat und Alkylmonoisocyanate mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen umfassenden Gruppe gewählt ist.
4. Elektrolyt nach mindestens einem der Ansprüche 1-3, wobei das organische Isocyanat in einer Menge von 0,01-50 Gew.-%, vorzugsweise 0,01-5 Gew.-%, vorliegt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrolyten.
5. Elektrolyt nach mindestens einem der Ansprüche 1-4, wobei das Leitsalz aus der LiBF_4 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiCF_3SO_3 , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$, $\text{LiPF}_6\text{-xR}_x$, worin R eine teil- oder perfluorierte Alkylgruppe oder Arylgruppe ist und $0 \leq x < 6$, und Tetraalkylammoniumsalze, vorzugsweise $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PF}_6$ und $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{BF}_4$, umfassenden Gruppe gewählt ist.
6. Elektrolyt nach mindestens einem der Ansprüche 1-5, wobei das fluorhaltige Leitsalz LiPF_6 ist.
7. Elektrolyt nach mindestens einem der Ansprüche 1-6, wobei die Menge des Leitsalzes 1-70 Gew.-%, vorzugsweise 5-20 Gew.-%, weiter vorzugsweise 10-15 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrolyten.

DE 100 42 149 A 1

8. Elektrolyt nach mindestens einem der Ansprüche 1-7, wobei das organische Lösungsmittel aus der Gruppe der aprotischen polaren Lösungsmittel gewählt ist.

9. Elektrolyt nach mindestens einem der Ansprüche 1-8, wobei das organische Lösungsmittel aus der Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Methylethylcarbonat, Methylpropylcarbonat, γ -Butyrolacton, Methylacetat, Ethylacetat, Methylpropionat, Ethylpropionat, Methylbutyrat, Ethylbutyrat, Dimethylsulf-
oxid, Dioxolan, Sulfolan, Acetonitril, Acrylnitril und Mischungen hiervon umfassenden Gruppe gewählt ist.

10. Elektrolyt nach mindestens einem der Ansprüche 1-9, wobei die Menge des organischen Lösungsmittels 1-98,99 Gew.-%, vorzugsweise 80-95 Gew.-%, weiter vorzugsweise 85-95 Gew.-%, beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrolyten.

11. Elektrochemische Zelle, umfassend eine Anode, eine Kathode und einen dazwischen angeordneten Elektrolyten gemäß mindestens einem der Ansprüche 1-10.

12. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 11 als Aufbaueinheit einer Litiumionen-Batterie oder eines Superkondensators.